

Die Feldlinien nehmen wir in hinreichender Entfernung von der Korngrenze als kreisförmig an. Die Mittelpunkte der Kreise liegen auf den Durchstoßlinien der Korngrenzen durch die Oberfläche.

$$|E| \approx \frac{U}{\pi r} \text{ und } |\operatorname{grad}(E^2)| \approx \frac{2}{\pi^2} \frac{U^2}{r^3}.$$

Hierbei bedeutet U die an der Korngrenze abfallende Spannung. Für die Kraft, mit der das Teilchen auf der Oberfläche festgehalten wird, erwarten wir damit die Größenordnung

$$|K| \approx \frac{1}{2} a^3 \frac{2 U^2}{\pi^2 a^3} = \frac{1}{\pi^2} U^2,$$

welche offenbar unabhängig von der Größe des Teilchens und proportional dem Quadrat der Spannung ist.

Demnach ist das Teilchen bei Spannungen von 1 Volt pro Korngrenze mit größerenordnungsmäßig 10^{-6} dyn an eine Korngrenze gebunden. Diese Kräfte sind derart groß, daß bei Teilchengrößen von ca. 1μ der Versuch ohne wesentliche Vorsichtsmaßregeln durchführbar ist.

Abb. 4 a * zeigt das kristallographische Schliffbild einer keramischen BaTiO_3 -Probe, deren Frequenzabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in Abb. 3 wiedergegeben ist. Die Korngrenzen sind deutlich erkennbar. Abb. 4 b zeigt dieselbe Oberfläche mit überschichteter Suspension von TiO_2 -Pulver in Silicon-Öl im stromdurchflossenen Zustand. Die Anhäufung der Teilchen an den Korngrenzen ist deutlich erkennbar.

* Abb. 4 a, b auf Tafel S. 412 b.

Oszillatorische magnetische Widerstandsänderung an Wismut-Tellurid bei tiefen Temperaturen

Von K. AUCH und G. LANDWEHR

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig und Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 18 a, 424—427 [1963]; eingegangen am 7. Februar 1963)

Nach Analyse von galvanomagnetischen Messungen bei 77°K wurde von DRABBLE¹ ein Energiebänder-Modell für p- Bi_2Te_3 vorgeschlagen, bei dem die Flächen konstanter Energie im k -Raum (k =Wellenzahlvektor) Ellipsoide sind, deren Zentren in den Spiegel-Ebenen des rhomboedrischen Gitters liegen. (Bi_2Te_3 gehört zur Kristallklasse R $\overline{3}$ m.) Dieses Modell wurde im wesentlichen von EFIMOV² et al. bestätigt, die galvanomagnetische Untersuchungen an Bi_2Te_3 zu Helium-Temperaturen ausdehnten. Eine Entscheidung darüber, ob 6 Ellipsoide vorliegen oder nur 3, deren Zentren auf den Begrenzungsebenen der BRILLOUIN-Zone liegen, konnte jedoch nicht getroffen werden. Eine Inspektion der publizierten Daten zeigt, daß es möglich sein sollte, diese Frage zu klären, und zwar durch Messungen der magnetischen Widerstandsänderung von hinreichend reinen Einkristallen in starken Magnetfeldern bei tiefen Temperaturen. Unter diesen Umständen sollten oszillatorische Effekte in den Transportgrößen beobachtbar sein. Damit sind Erscheinungen gemeint, die auf der gleichen Grundlage beruhen, wie der bekannte DE HAAS-VAN ALPHEN-Effekt³. In einem Magnetfeld wird die Bewegung eines quasifreien Kristallelektrons senkrecht zur Feldrichtung gequantelt, es treten diskrete Energieniveaus auf, die oftmals als LANDAU-Niveaus⁴ bezeichnet werden. Die erlaubten Energiewerte haben (bei Ver-

nachlässigung des Spins) im isotropen Fall die Form

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega + \frac{\hbar^2}{2 m^*} k_z^2 \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (1)$$

wenn das Magnetfeld in z -Richtung weist. Es bedeuten: $\omega = e H / m^* c$ = Zyklotronfrequenz, mit e = Elementarladung, H = magnetische Feldstärke, m^* = effektive Masse des Kristallelektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, k_z = z -Komponente des Wellenzahlvektors. Die Dichte der besetzbaren Zustände wächst nicht mehr quasi-kontinuierlich mit zunehmender Energie wie im feldfreien Fall, sondern hat ausgeprägte Maxima bei den Energien der LANDAU-Niveaus. Oszillationen in den Transporterscheinungen (oder der Suszeptibilität) als Funktion der magnetischen Feldstärke können bei einem entarteten Halbleiter unter folgenden Bedingungen auftreten: a) $\omega \tau > 1$, b) $\hbar \omega > k T$, c) $\hbar \omega < \zeta$ mit τ = Stoßzeit, ζ = FERMI-Energie. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen muß so groß sein, daß mindestens ein ungestörter Umlauf im Magnetfeld zustande kommt. Die diskrete Natur der Energieniveaus darf nicht durch zu hohe Temperaturen verwischt werden, und es ist weiterhin zu fordern, daß für technisch herstellbare Magnetfelder und nicht zu große Werte von n die Bedingung:

$$(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega = \zeta \quad (2)$$

erfüllt werden kann. Sobald mit wachsendem Magnetfeld H die Energie eines LANDAU-Niveaus mit der FERMI-Energie zusammenfällt, hat die Zustandsdichte ein Maximum. Als Folge davon tritt in einem longitudinalen Magnetfeld ein Minimum des elektrischen Widerstandes auf. Bei Variation von H werden Oszillationen in den Transporterscheinungen beobachtet, deren Periode H^{-1} proportional ist. Oszillationen in der magnetischen Widerstandsänderung wurden zum erstenmal

¹ J. R. DRABBLE, Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 380 [1958].

² B. A. EFIMOVA, I. YA. KORENBLUM, V. I. NOVIKOV u. A. G. OSTROUMOV, Soviet Phys.-Solid State **3**, 2004 [1962].

³ W. J. DE HAAS u. P. M. VAN ALPHEN, Leiden Comm. 208 d, 212 a [1930].

⁴ L. D. LANDAU, Z. Phys. **64**, 629 [1930].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

von SHUBNIKOW und DE HAAS⁵ am Wismut gefunden. In den letzten Jahren wurde der Effekt an den Halbleitern InSb^{6,7}, InAs^{8,9} und PbTe¹⁰ gemessen. Wir haben Oszillationen gefunden, die der longitudinalen magnetischen Widerstandsänderung von p-leitendem Bi₂Te₃ überlagert waren. Messungen wurden ausgeführt bei Temperaturen von 77°, 4,2° und 2,08 °K mit gepulsten Magnetfeldern von maximal 110 kOe. Das Magnetfeld wurde dadurch erzeugt, daß eine auf 2,5 kV aufgeladene Kondensatorbatterie mit $C = 1915 \mu\text{F}$ über ein Ignitron in eine Feldspule entladen wurde. Einzelheiten der Apparatur sollen an anderer Stelle berichtet werden¹¹. Es wurden zwei einkristalline Proben von Te-dotiertem p-Bi₂Te₃, die sich in ihrer Akzeptorkonzentration unterschieden, untersucht. Einige Leitfähigkeits- und HALL-Effekt-Daten für die Chargen 31 und 32, aus denen die Versuchsexemplare präpariert wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

| | Leitfähigkeit σ_{11} in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ | | | HALL-Konstante ϱ_{123} in cm^3/Coul | | |
|-------------------------|--|------|-------|--|------|------|
| T in °K | 300 | 77 | 4,2 | 350 | 280 | 120 |
| Charge 32 (Probe I) | — | 7180 | 19050 | 0,23 | 0,26 | 0,23 |
| Charge 31 (Probe II) | 715 | 7050 | 18500 | 0,42 | 0,54 | 0,36 |

Tab. 1.

Die Längsachse der in üblicher Weise mit 2 Strom und 2 Potentialsonden versehenen Proben verlief senkrecht zur dreizähligen Symmetriearchse des Mutterkristalls. Das Magnetfeld bildete mit einer der binären Achsen einen Winkel von $(15 \pm 1)^\circ$. Um die thermische Belastung der Kristalle niedrig zu halten und um gleichzeitig eine hohe Empfindlichkeit zu erzielen, wurden einmalige Rechteckstromimpulse von 4,16 A und 30 bis 70 msec Dauer zur Messung benutzt. Der Probenwiderstand wurde als Funktion des Magnetfeldes direkt aufgezeichnet, indem eine dem Magnetfeld proportionale Spannung auf den Horizontaleingang und der vorverstärkte Spannungsabfall über der Probe auf den Vertikaleingang eines Kathodenstrahlzosillographen gegeben wurden. Ein typisches Oszillogramm der longitudinalen magnetischen Widerstandsänderung von Probe I bei 4,2 °K ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der durch den Meßstrom bewirkte Spannungsabfall bei $H=0$ beträgt 13 mV, der Widerstand bei $H=110$ kOe ist etwa 2,5-mal so groß wie bei $H=0$. Der Widerstandsanstieg bei kleinen Feldstärken ist zunächst quadratisch (wie Oszillogramme mit höherer Auflösung zeigen), dann etwa linear mit H , um schließlich weniger feldabhängig zu werden. Eine Oszillation bei hohen Feldstärken ist

schwach angedeutet. Die relative Widerstandsänderung $\Delta\varrho/\varrho_0$ bei 110 kOe und 77 °K beträgt etwa 1 für diese Probe. Abb. 2 zeigt die longitudinale magnetische Wi-

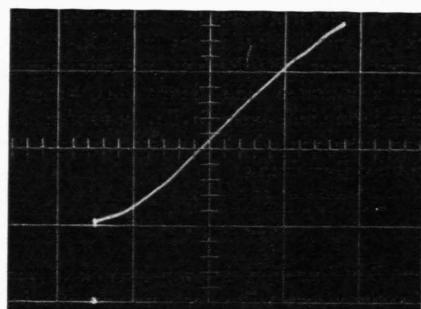


Abb. 1. Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ als Funktion eines longitudinalen Magnetfeldes H für Probe I bei 4,2 °K. Der Punkt auf der Basis des in cm geteilten Koordinatennetzes zeigt $\varrho=H=0$ an. Maßstäbe: horizontal 33,8 kOe/cm, vertikal $5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}/\text{cm}$. Der Meßstromimpuls war bei Hin- und Rücklauf des Magnetfeldes eingeschaltet.

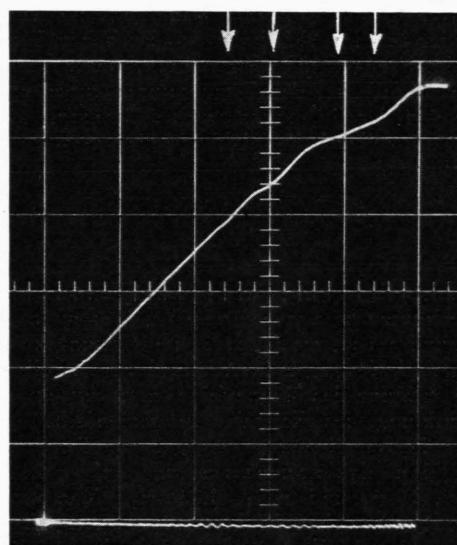


Abb. 2. Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ als Funktion eines longitudinalen Magnetfeldes H für Probe II bei 4,2 °K. Die beiden Pfeile bei $H=91,8$ und 81,6 kOe zeigen Minima an, die bei 2,08 °K aufgelöst wurden. Der Meßstrom wurde kurz nach Überschreiten des Magnetfeldmaximums abgeschaltet. Das Oszillogramm zeigt, daß die Meßwerte durch Induktionssignale nicht verfälscht wurden. Die Oszillationen im Rücklauf wurden durch mechanische Schwingungen verursacht. Maßstäbe: horizontal 20,7 kOe/cm, vertikal $2,84 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}/\text{cm}$.

⁵ L. SHUBNIKOW u. W. J. DE HAAS, Leiden Comm. 207 a, c, d, 210 a [1930].

⁶ H. P. R. FREDERIKSE u. W. R. HOSLER, Canad. J. Phys. 34, 1377 [1956]; Phys. Rev. 108, 1136 [1957].

⁷ R. F. BROOM, Proc. Phys. Soc., Lond. 71, 470 [1958].

⁸ R. J. SLADEK, Phys. Rev. 110, 820 [1958].

⁹ H. P. R. FREDERIKSE u. W. R. HOSLER, Phys. Rev. 110, 880 [1958].

¹⁰ M. R. ELLET, K. F. CUFF u. C. D. KUGLIN, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 202 [1962].

¹¹ K. AUCH u. E. JUSTI, Veröffentlichung in Vorbereitung.

derstandsänderung von Probe II bei 4,2 °K. Es lassen sich 4 Maxima unterscheiden. Das breite Minimum bei den höchsten Feldstärken ließ sich in zwei Minima bei 81,6 und 91,8 kOe auflösen, nachdem die Temperatur auf 2,08 °K erniedrigt wurde. Obwohl die Oszillationen stark gedämpft sind, ist es möglich, die Lage der Extrema mit einer Unsicherheit von nur wenigen Prozenten zu bestimmen und damit das vorgeschlagene Energiebändermodell von p-Bi₂Te₃ zu prüfen. Dies kann unter Benutzung von Gl.(2) bei Hinzunahme von HALL-Daten und der Beziehung:

$$\zeta = \frac{\hbar^2}{2 m^*} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} p^{2/3} \quad (3)$$

geschehen. Bei Zutreffen des von DRABBLE¹ vorgeschlagenen Massentensors sollte der Quotient aus der FERMI-Energie ζ und den Werten von $\hbar\omega$ für aufeinander folgende Minima eine Zahlenfolge der Form $(n + \frac{1}{2})$ ergeben. Für die FERMI-Energie findet man $2,36 \cdot 10^{-2}$ eV unter Benutzung einer Zustandsdichte-Masse von $0,511 m_0$ und einer Defektelektronendichte von $p = 6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. Diese Zahl gewinnt man unter Berücksichtigung des Anisotropiefaktors aus dem HALL-Koeffizienten ϱ_{123} bei 280 °K. Dieser Wahl liegt die Annahme zugrunde, daß der Abfall von ϱ_{123} bei hohen Temperaturen durch beginnende Eigenleitung verursacht wird, und der Abfall zu tiefen Temperaturen durch eine Anisotropie in der Relaxationszeit bei Streuung an ionisierten Störstellen². Die Zyklotronmassen wurden mit der Beziehung

$$\frac{1}{m_{ci}^*} = \left(\frac{m_x \cos^2 \alpha_i + m_y \cos^2 \beta_i + m_z \cos^2 \gamma_i}{m_x m_y m_z} \right)^{1/2} \quad (i=1, 2, 3), \quad (4)$$

errechnet, wobei m_x , m_y und m_z die Komponenten des auf die Hauptachsen transformierten Massentensors bedeuten und $\cos \alpha_i$, $\cos \beta_i$, $\cos \gamma_i$ die Richtungskosinusse des Magnetfeldes gegen die Achsen des Tensorellipsoids. Da die Richtung des Magnetfeldes nicht mit einer Symmetrierichtung des Kristalls zusammenfällt, ergeben sich mit den von DRABBLE¹ angegebenen Tensorkomponenten drei Zyklotronmassen zu: $m_{c1}^* = 0,114 m_0$, $m_{c2}^* = 0,145 m_0$ und $m_{c3}^* = 0,236 m_0$. Man wird also bei der magnetischen Widerstandsänderung drei sich überlagernde Oszillationen unterschiedlicher Periode erwarten. Glücklicherweise ist die m_{c3}^* zugeordnete Oszillation nicht beobachtbar, so daß eine Analyse der Daten möglich ist.

In Tab. 2 sind für m_{c1}^* und m_{c2}^* die Quotienten $\zeta/\hbar\omega$ aufgetragen mit zugeordneter Quantenzahl. Oszillationen mit $n=5$ sind wohl schon so stark gedämpft, daß sie nicht mehr aufgelöst werden. Damit wäre auch die Abwesenheit von oszillatorischen Effekten, die von m_{c3}^* herrühren, verständlich.

Das m_{c2}^* zugeordnete Minimum mit $n=2$ würde bei ca. 120 kOe liegen und damit außerhalb des überstrichenen Bereichs. Bei 64 kOe fallen 2 Minima praktisch zusammen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und theoretischer Voraussage ist nicht ganz so gut, wie es auf den ersten Blick erscheint, da in starken Magnetfeldern die Lage des FERMI-Niveaus von der Feldstärke abhängt. FREDERIKSE und HOSLER⁶ haben abgeschätzt, daß bei Berücksichtigung dieses Effektes Widerstandsminima bei $2,36 \hbar\omega$, $3,38 \hbar\omega$ und $4,40 \hbar\omega$ zu erwarten sind. Die Abweichungen von den halbzahligen Werten sind nicht groß, so daß die Übereinstimmung immer noch recht befriedigend ist und dafür spricht, daß das DRABBLE-sche Modell mit 6 Ellipsoiden für p-Bi₂Te₃ zutrifft.

| beobachtete Minima | $m_{c1}^* = 0,114 m_0$ | | | $m_{c2}^* = 0,145 m_0$ | | |
|-----------------------|------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| | H in kOe | $\hbar\omega$ in eV | $\zeta/\hbar\omega$ | n | $\hbar\omega$ in eV | $\zeta/\hbar\omega$ |
| 91,8 | $9,30 \cdot 10^{-3}$ | 2,54 | 2 | $7,34 \cdot 10^{-3}$ | 3,21 | — |
| 81,6 | $8,27 \cdot 10^{-3}$ | 2,85 | — | $6,52 \cdot 10^{-3}$ | 3,61 | 3 |
| 64,0 | $6,48 \cdot 10^{-3}$ | 3,64 | 3 | $5,12 \cdot 10^{-3}$ | 4,61 | 4 |
| 51,1 | $5,18 \cdot 10^{-3}$ | 4,56 | 4 | $4,09 \cdot 10^{-3}$ | 5,77 | — |

Tab. 2.

Dagegen war es nicht möglich, unsere Resultate zufriedenstellend zu interpretieren, wenn das von AUSTIN¹² aus optischen Messungen erschlossene 3-Ellipsoid-Modell vorausgesetzt wurde.

Unlängst haben SHALYM und ÉFROS¹³ darauf hingewiesen, daß Maxima bei der oszillatorischen transversalen magnetischen Widerstandsänderung zu erwarten sind, wenn die Energie eines LANDAU-Niveaus gleich der FERMI-Energie ist. Das benutzte Argument trifft für den Longitudinalfall jedoch nicht zu, so daß eine Auswertung der Minima angebracht ist. (Es bleibt jedoch unverständlich, warum an InSb^{6, 7} und InAs^{8, 9} keine wesentlichen Phasenunterschiede zwischen Oszillationen im Transversal- und Longitudinalfeld gefunden werden, es sei denn, man nimmt an, daß es sich bei den gemessenen Longitudinaleffekten um verkappte Transversaleffekte handelt, die durch Geometrieeinflüsse oder Inhomogenitäten zustande gekommen sind.)

Man hat den Eindruck, daß Störbandeinflüsse bei unseren Proben keine wesentliche Rolle spielten und daß die Ladungsträgerdichte bis zu den tiefsten Temperaturen konstant blieb. Diese Konsequenz ist angesichts der Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten von Interesse. Auch die Annahme einer parabolischen $E(\mathbf{k})$ -Beziehung hat sich offenbar als gerechtfertigt erwiesen. Unsere Resultate gestatten nicht, aus der Dämpfung der Oszillationen Rückschlüsse auf die effektive Masse zu ziehen. Es ist geplant, die Messungen an Kristallen geringerer Ladungsträgerdichte mit höheren Magnetfeldern fortzuführen. Eine Diskussion der ausgeprägten regulären magnetischen Widerstandsänderung soll erfolgen, sobald weitere Ergebnisse an verschieden orientierten Kristallen vorliegen.

¹² I. G. AUSTIN, Proc. Phys. Soc., Lond. **76**, 169 [1960].

¹³ S. S. SHALYM u. A. L. ÉFROS, Soviet Phys.-Solid State **4**, 903 [1962].

Die Versuchsexemplare wurden uns freundlicherweise vom Philips-Zentrallaboratorium in Aachen zur Verfügung gestellt. Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. P. SCHNABEL, der die Proben präparierte und die HALL-Effekt-Messungen ausführte. Mit ihm und Herrn Dr. P. GERTHSEN (Aachen) hatten wir interessante Diskussionen, ebenso mit Herrn Prof. Dr. M. KOHLER

(Braunschweig). Die Experimente wurden im Institut für Technische Physik der T.H. Braunschweig durchgeführt. Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir herzlich, dies ermöglicht zu haben. Weiterhin danken wir Herrn F. LANGER (T.H.) für seine freundliche Assistenz und Herrn H. VOIGT (PTB) für die angefertigten LAUE-Rückstrahlauflnahmen.

Über Kondensationsversuche mit Arsentrioxyd

Von K. A. BECKER, W. SCHULTZE¹ und I. N. STRANSKI
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem
(Z. Naturforschg. 18 a, 427 [1963]; eingegangen am 2. Februar 1963)

Die beiden kristallinen Modifikationen des polymorphen Arsentrioxys Arsenolith (As_4O_6) und Claudetit (As_2O_3) unterscheiden sich in der Kristallstruktur, der Molekulargröße und der Kinetik der Phasenübergänge². Während beim Arsenolith ausschließlich As_4O_6 -Moleküle in die Dampfphase übergehen, verdampft von der Claudetitoberfläche As_2O_3 , As_4O_6 oder ein Gemisch von beiden³. Da die As_2O_3 -Moleköl jedoch instabil ist (Dissoziationsenergie des As_4O_6 ca. 50 kcal/Mol), dimerisiert es durch Wandreaktionen oder bei Zusammenstößen in der Gasphase. SCHULMAN und SCHUMB⁴ fanden daher bei der Sublimation von Claudetit nur Arsenolith. Demgegenüber zeigen die Versuche zur erzwungenen Kondensation des Arsentrioxys⁵, daß bei einem Angebot energiereicher As_2O_3 - oder As_4O_6 -Moleküle auch polymere Phasen aufgebaut werden können. Unter diesen — dem amorphen Arsenikglas und dem kristallinen Claudetit I oder II — ist aus statistischen Gründen die amorphe Phase bevorzugt. So ist früher bei den Versuchen zur erzwungenen Kondensation stets Arsenikglas erhalten worden. Daß die Bildung von Claudetit durch thermische Aktivierung von Arsenikdampf überhaupt möglich ist, konnte vor kurzem gezeigt werden: bei der Aktivierung an einem ca. 900 °C heißen Palladiumblech wurde neben viel Arsenikglas auch etwas Claudetit gebildet¹. Reproduzierbare Ergebnisse konnten jedoch erst durch systematische Versuche erzielt werden⁶.

Wenn beim Claudetit die Arsentrioxydmoleküle von der Kristalloberfläche in einem ähnlichen energetischen Zustand verdampfen, wie As_4O_6 -Moleküle bei der thermischen Aktivierung einen etwa 700 °C heißen Draht

verlassen, so sollte bei der Kondensation neben Arsenolith auch Arsenikglas gebildet werden können. Die Bildung von Claudetit ist dagegen unwahrscheinlich. Voraussetzung ist, daß die Claudetitsublimation im Hochvakuum durchgeführt wird, um Zusammenstöße in der Gasphase weitgehend zu unterbinden.

Nimmt man dagegen an, daß sich die energetischen Verhältnisse bei der Claudetitverdampfung und der thermischen Aktivierung stark unterscheiden, wird man als Sublimationsprodukt nur Arsenolith erhalten. Zwischen diesen beiden Annahmen sollte experimentell entschieden werden.

Claudetit I wurde zu Pillen gepreßt, im Hochvakuum bei 200 °C von Arsenolith gereinigt oder in Form einzelner Kristalle verwandt. Die Verdampfung wurde ebenfalls im Hochvakuum bei ca. 260 °C durchgeführt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit variierte zwischen 1 und 20 γ/sec·cm². In einer Entfernung von 0,5 cm wurde eine Glasfläche auf der gewünschten Kondensationstemperatur gehalten. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle blieb unter diesen Umständen noch wesentlich größer als der Abstand Substanz-Kondensationsfläche.

Die Kondensationstemperatur wurde in zahlreichen Versuchen zwischen –196 ° und 100 °C variiert. Wegen der unterschiedlichen Verdampfungskoeffizienten ist bei den hohen Temperaturen nur die Bildung des schwer verdampfenden Arsenikglases zu erwarten, während bei $T < 60$ °C auch Arsenolith kondensieren kann. Tatsächlich wurde bei den hohen Temperaturen kein Kondensat gebildet; bei tieferen erwies sich das Kondensat röntgenographisch, mikroskopisch und durch den Verdampfungskoeffizienten als Arsenolith.

Aus dem negativen Ergebnis der Sublimationsversuche ist zu schließen, daß die Moleküle, die von der Claudetitoberfläche verdampfen, offensichtlich energieärmer sind als die bei 700 °C thermisch aktivierten Arsentrioxydmoleküle, und daß deshalb keine polymere Phase aufgebaut werden kann.

¹ Aus der Diplomarbeit W. SCHULTZE, Freie Universität Berlin 1962.
² K. PLIETH u. I. N. STRANSKI, Z. Phys. 156, 360 [1959].

³ K. A. BECKER, H. J. FORTH u. I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem. 64, 373 [1960].

⁴ J. H. SCHULMAN u. W. C. SCHUMB, J. Amer. Chem. Soc. 65, 878 [1943].

⁵ I. N. STRANSKI u. G. WOLFF, Z. Naturforschg. 4 a, 21 [1949]; K. A. BECKER, G. GRAF u. I. N. STRANSKI, Z. phys. Chem., N.F. 30, 76 [1961].

⁶ K. A. BECKER u. R. A. NIESLER, Z. phys. Chem., N.F., im Druck.